

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-192716

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

B01J 39/00
B01D 61/48
B01J 41/00
C02F 1/469
C08L101/12
// (C08L101/12
C08L 23:04
C08L 23:16)

(21)Application number : 09-000946

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.1997

(72)Inventor : KOMATSU TAKESHI
TERADA ICHIRO

(54) POROUS ION EXCHANGER AND PRODUCTION OF DEMINERALIZED WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the mechanical strength of a porous ion exchanger using a polymer binder made of a mixture of a thermoplastic polymer with a thermosetting polymer by specifying the amt. of the binder used and the void volume of open voids in the exchanger.

SOLUTION: When ion exchange resin particles are bonded with a polymer binder made of a mixture of a thermoplastic polymer with a thermosetting polymer to obtain a porous ion exchanger, the amt. of the binder used is regulated to 0.5-20wt.% of the amt. of the exchanger and the void volume of open voids in the exchanger is regulated to 5-50vol.%. The weight ratio between the thermoplastic and thermosetting polymers is 99.5:0.5 to 50:50. The thermoplastic polymer is preferably low density PE and the thermosetting polymer is preferably an ethylene-propylene-diene copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-192716

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 39/00
B 0 1 D 61/48
B 0 1 J 41/00
C 0 2 F 1/469
C 0 8 L 101/12

B 0 1 J 39/00
B 0 1 D 61/48
B 0 1 J 41/00
C 0 8 L 101/12
C 0 2 F 1/46

1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-946

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月7日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 小松 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 多孔質イオン交換体および脱イオン水の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度の脱イオン水を長期間安定して連続的に製造する。

【解決手段】 熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーの混合物からなる結合剤ポリマーを用いてイオン交換樹脂粒子を結合してなる多孔質イオン交換体を電気透析装置の脱塩室に配置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーの混合物からなる結合剤ポリマーを用いてイオン交換樹脂粒子を結合してなる多孔質イオン交換体において、結合剤ポリマーの使用量が多孔質イオン交換体に対して0.5～20重量%であり、かつ多孔質イオン交換体における外部に開放した空隙の空隙率が5～50容量%である多孔質イオン交換体。

【請求項2】熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーの混合比が重量比で熱可塑性ポリマー／熱硬化性ポリマー＝99.5／0.5～50／50である請求項1の多孔質イオン交換体。

【請求項3】結合剤ポリマーにおける熱可塑性ポリマーが低密度ポリエチレン(LDPE)であり、熱硬化性ポリマーがエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)である請求項1または2の多孔質イオン交換体。

【請求項4】イオン交換樹脂粒子を、熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーの混合物からなる結合剤ポリマーと混合した後、加熱成形することにより請求項1、2または3の多孔質イオン交換体を製造する方法。

【請求項5】陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置の脱塩室にイオン交換体を收容してなる脱イオン水製造装置の脱塩室に被処理水を流しながら通電することにより脱イオン水を製造する方法において、上記イオン交換体として請求項1、2または3の多孔質イオン交換体を用いる脱イオン水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体透過性の多孔質イオン交換体に関し、特に、電気透析により脱イオン水を製造するためのイオン交換体に関する。

【0002】

【従来の技術】脱イオン水の製造方法としては、イオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去し脱イオン水を得る方法が一般的である。ここで吸着能力の低下したイオン交換樹脂は、酸やアルカリを用いて再生する方法が採用されている。しかし、この方法においては再生に使用した酸やアルカリの廃液が排出される問題がある。そのためイオン交換樹脂を再生する必要のない脱イオン水製造方法が望まれていた。

【0003】このような観点から、近年イオン交換樹脂とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法が注目されている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析装置の脱塩室に陰イオン交換体と陽イオン交換体の混合物を入れ、この脱塩室に被処理水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うことにより脱イオン水を製造する方法である。

【0004】この方法に関して、脱塩室の幅と厚さを限定する方法(特開昭61-107906)や脱塩室に充填するイオン交換樹脂の径を均一にしたものを使用する方法(特開平3-207487)、被処理水が最初に通過する部分に充填するイオン交換樹脂をアニオン交換樹脂にする方法(特開平4-71624)、脱塩室に充填するイオン交換体をイオン交換樹脂とイオン交換繊維の混合物とする方法(特開平5-277344)などが検討されている。

【0005】しかし、イオン交換体であるイオン交換樹脂がそれぞれ粒状であり流動性を有するため、使用中に同符号のイオン交換体が凝集したり、水流によりイオン交換樹脂の粒子または繊維が破碎し、効率的な脱塩と再生が行われなくなり、得られる水の純度の安定性に問題があった。

【0006】これらの欠点を補うイオン交換体として、ポリエチレンやポリプロピレン等の不織布に放射線グラフトを行ってイオン交換基を導入するもの(特開平5-64726、特開平5-131120)、イオン交換ポリマーと補強材ポリマーを海島構造の複合繊維形態とした後シート状に成形したもの(特開平6-79268)が提案されている。

【0007】これらの方法では、イオン交換体が固定化されているが、放射線を使用する必要がある、複合繊維を作製する工程が複雑である、機械的強度が必ずしも充分でないなどの欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、イオン交換体とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法において、放射線の使用などの複雑な工程によらず固定化され、かつ十分な強度を有するイオン交換体を作製し、安定して高純度の脱イオン水を製造することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーの混合物からなる結合剤ポリマーを用いてイオン交換樹脂粒子を結合してなる多孔質イオン交換体において、結合剤ポリマーの使用量が多孔質イオン交換体に対して0.5～20重量%であり、かつ多孔質イオン交換体における外部に開放した空隙の空隙率が5～50容量%である多孔質イオン交換体を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】イオン交換樹脂粒子の材質は、特に限定されず種々のイオン交換樹脂を使用できる。具体的には、スチレン-ジビニルベンゼン系共重合体にイオン交換基を導入したものが好適である。イオン交換基としては、イオン交換性と化学的安定性の観点から、陽イオン交換基は強酸であるスルホン酸型が好ましく、陰イオン交換基は強塩基である4級アンモニウム塩型または

ピリジニウム塩型が好ましい。

【0011】イオン交換樹脂粒子のイオン交換容量は、0.5～7ミリ当量/g乾燥樹脂が好ましい。イオン交換容量が0.5ミリ当量/g乾燥樹脂未満の場合は、イオン交換性能が不足して、電気透析室の脱塩室に多孔質イオン交換体を配置した場合に、イオンの吸着、脱塩が充分に行われず脱イオン水純度が低下するおそれがあるので好ましくない。イオン交換容量が7ミリ当量/g乾燥樹脂より大きい場合は、イオン交換樹脂自体の安定性が損なわれるおそれがあるので好ましくない。また、イオン交換容量が1～5ミリ当量/g乾燥樹脂である場合は、性能安定性が優れており、かつ脱イオン水純度の高いものが得られるので特に好ましい。

【0012】イオン交換樹脂粒子の粒径は、50～1000 μm 、特に300～600 μm の範囲にあることが好ましい。粒径が50 μm よりも小さい場合は、多孔質イオン交換体の空孔の径が小さくなり水透過性が低下するおそれがあるので好ましくない。粒径が1000 μm より大きい場合は、イオン交換体の表面積が不足し、イオン交換の処理効率が低下するおそれがあるので好ましくない。イオン交換樹脂は、上記粒径の範囲に合成したものや、上記粒径の範囲になるように粉碎したものを使用できる。イオン交換樹脂粒子の形状は特に制限はないが、球状の場合は水透過性に優れるので好ましい。

【0013】多孔質イオン交換体の液体の通過に関与する外部に開放した空隙の空隙率は5～50容量%である。上記空隙率が5容量%より小さいと液体の流量が減少し、圧損が大きくなるので好ましくない。また、上記空隙率が50容量%より大きいと、多孔質イオン交換体の機械的強度が低下して取り扱いが困難になるおそれがあるので好ましくない。上記空隙率が10～40容量%である場合は、通水性も良好で、脱塩性能も優れ、純度の高い脱イオン水が得られるので特に好ましい。なお、上記空隙率においては多孔質イオン交換体を液体の流路中に配置した場合に実際に液体と接触することのない空隙は、外部に開放した空隙とみなさない。

【0014】本発明の多孔質イオン交換体においては、結合剤ポリマーにより結合したことにより、イオン交換樹脂粒子どうしの接触が良好になる面と、イオン交換樹脂粒子間に結合剤ポリマーが存在することにより接触が損なわれる面がある。電気透析装置の脱塩室に配置する目的では、多孔質イオン交換体は電気抵抗が低いことが好ましい。

【0015】多孔質イオン交換体を電気透析装置の脱塩室に配置した場合の比抵抗は、その多孔質イオン交換体中に含まれるイオン交換樹脂粒子を結合剤なしで同様に配置した場合の比抵抗の2倍以下の値であることが好ましい。比抵抗が2倍より大きいと、運転する際の電圧が高くなり、ランニングコストが高くなる。この多孔質イオン交換体の比抵抗が、結合剤を含まないイオン交換樹

脂の比抵抗よりも低い場合は特に好ましい。

【0016】多孔質イオン交換体は、陽イオン交換樹脂粒子のみを含むもの、陰イオン交換樹脂粒子のみを含むもの、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物を含むもののいずれでもよい。

【0017】陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子を含むものの場合、それらが均一に混合されたものだけでなく、陽イオン交換樹脂粒子のみを含む部分と陰イオン交換樹脂粒子のみを含む部分にわかれ、海島構造または層状の相分離構造を有するものも使用できる。

【0018】多孔質イオン交換体を電気透析装置の脱塩室に配置して使用する場合は、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物を含むものを使用するのが好ましい。このとき陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の比率は、総イオン交換容量比で陽イオン交換樹脂粒子/陰イオン交換樹脂粒子=30/70～60/40であることが好ましい。総イオン交換容量比がこの範囲外であると脱イオン水純度が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0019】多孔質イオン交換体の水透過性は、圧力0.35 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ において10 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上であることが好ましい。10 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ より小さいと、流路中に本多孔質イオン交換体を配置して用いる場合の流路抵抗が大きくなり、処理水量が減少するか、または運転に高い圧力が必要となるので好ましくない。水透過性が100 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上である場合は特に好ましい。水透過性は高いほど好ましいが、水透過性の高いものを作るために空隙の大きなものを作ると、イオン交換能や機械的強度が低下するおそれが生じるので実質的上限は10000 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 程度である。

【0020】なお、上記水透過性は、互いに平行な二つの底面を有する柱状体（たとえば角柱または円柱）の試料を作製し、側面から水が漏れでないようにして一方の底面から0.35 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力で水を導入し、他方の底面から流出する水の質量を測定して求める。このとき底面の面積をA(cm^2)、柱状体の高さ、すなわち底面間の間隔をL(cm)、一時間あたりの水の透過量をW($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)としたとき、水透過性は WL/A ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)で表される。AおよびLは任意に定めうるが、Aは1～1000 cm^2 程度、Lは1～100 cm 程度で測定するのが好ましい。

【0021】結合剤ポリマーの使用量は、多孔質イオン交換体の重量を基準として0.5～20重量%であり、特に1～7重量%であることが好ましい。使用量が0.5重量%より小さい場合は、多孔質イオン交換体の機械的強度が低下して、取り扱いが困難になるので好ましくない。使用量が20重量%より大きいと、イオン交換樹脂粒子表面を結合剤ポリマーが被覆し吸着性が低下し、また空隙率が低下するため水透過性が低下するので

好ましくない。

【0022】結合剤ポリマーとしては、機械的強度の観点から、熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーを混合したものを使用する。

【0023】上記熱可塑性ポリマーとしては、ポリオレフィン系ポリマーが好ましく、具体的には低密度ポリエチレンや線状低密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、酢酸ビニルまたはエチレン-酢酸ビニル共重合体などが好ましい。なお、上記低密度ポリエチレンは塊状重合により製造したものであり、密度が $0.91 \sim 0.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ のものである。

【0024】また、熱硬化性のポリマーとしては、繰返し単位内に一つ以上の二重結合を有するポリマーであるものが好ましく、具体的にはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPM)、天然ゴム、ブチルゴム、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、スチレン-ブタジエンゴムまたはニトリルゴムなどが好ましい。

【0025】熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーの混合比は重量比で、熱可塑性ポリマー/熱硬化性ポリマー=99.5/0.5~50/50、特に80/20~60/40の範囲であるのが好ましい。熱可塑性ポリマー/熱硬化性ポリマーの比が99.5/0.5より大きい場合は、得られる多孔質イオン交換体の強度を向上させる効果が発現せず、逆に50/50より小さい場合は、多孔質イオン交換体が機械的に脆くなるためそれぞれ好ましくない。

【0026】本発明の多孔質イオン交換体の製造方法としては、次のような方法が好ましい。すなわち、イオン交換樹脂粒子と結合剤ポリマーを加熱混練した後平板プレス等の熱成形によりシート状とする方法、結合剤ポリマーおよび造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後造孔剤を抽出する方法、造孔剤を分散した結合剤ポリマー溶液をイオン交換樹脂粒子表面に塗布して硬化させた後造孔剤を抽出する方法などである。

【0027】このうちイオン交換樹脂粒子と結合剤ポリマーを加熱混練した後平板プレス等の熱成形によりシート状とする方法、結合剤ポリマーと造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後造孔剤を抽出する方法は、成形加工性や得られる多孔質イオン交換体の比抵抗などの観点から好ましい。上記結合剤ポリマーの熱成形温度は特に制限はないが、イオン交換樹脂粒子の耐熱性の観点から120~180℃が好ましい。

【0028】造孔剤を用いる場合には、結合剤ポリマー重量に対して5~40重量%の造孔剤を添加して使用するのが好ましい。造孔剤の種類は特に制限はなく、後で溶媒で抽出できるものであれば使用可能である。特にポリビニルアルコールやポリエステル等のポリマー粉末は好ましい。

【0029】本発明の多孔質イオン交換体は、液体の流

路中に配置してイオン交換を行う各種の装置に使用でき、特に、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置してなる電気透析装置の脱塩室に充填して連続的に脱イオン水を製造する方法に好ましく使用できる。

【0030】脱イオン水の製造方法としては具体的には次のようなものが好ましい。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを交互に、2~300組程度並列に配置する。脱塩室には被処理水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行うことができる。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる4V程度の電圧を印加することが好ましい。

【0031】本発明の多孔質イオン交換体を上記脱塩室に配置する場合は、いわゆる自己再生型電気透析法による脱イオン水の製造ができる。多孔質イオン交換体は脱塩室の大きさに合わせて成形することにより、容易に脱塩室内にイオン交換体が充填された装置を組み立てうる。通常の電気透析装置の場合、電流の方向は膜面に垂直、すなわち板状のイオン交換体の厚さ方向に流れ、水流は電流に垂直に流れる。

【0032】多孔質イオン交換体の厚さは、1~30mm、特に3~12mmであるのが好ましい。厚さが1mmより小さい場合は脱塩室の水が流れにくく処理水量が低下するおそれがあり、厚さが30mmより大きい場合は電気抵抗が高くなるおそれがあるので好ましくない。

【0033】イオン交換樹脂粒子は水中に浸漬したときに膨潤する場合があるので、電気透析装置などに組み入れる際には、その膨潤率を勘案して多孔質イオン交換体を成形する必要がある。逆に、膨潤を利用して多孔質イオン交換体を流路に密着させて、不必要な側流の発生を防止できる。結合剤ポリマーと同様な素材を用いて、多孔質イオン交換体を流路内に緊密に接合することもできる。

【0034】本発明の多孔質イオン交換体は、流路中に配置してイオン交換するときは電流を流さず、吸着したイオンを脱着するときに電流を流して再生するという使い方もできる。再生の際には、多孔質イオン交換体を陽極と陰極の間に配置し、多孔質イオン交換体と陽極の間、および多孔質イオン交換体と陰極の間に隔膜を配置して電流を流す。隔膜としては、イオン交換膜である必要はないが、効率のよい再生のためには、多孔質イオン交換体の陽極側には陰イオン交換膜、陰極側には陽イオン交換膜を配置するのが好ましい。

【0035】

【実施例】

【実施例】低密度ポリエチレン70重量%とエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(E P D M)30重量%を混練機(東洋精機社製品名:ラボプラストミル)にて150℃、30分混練し、上記二つのポリマーの混合物を得た(以下このポリマー混合物を結合剤ポリマーPと称する)。この結合剤ポリマーPは、表面硬度がショア硬さ測定法で85、引っ張り強度が150 kg・cm⁻²、引っ張り伸度が700%であった。

【0036】一方、粒径が400~550 μm、イオン交換容量が4.2ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン酸型陽イオン交換樹脂(ロームアンドハース社製品名:アンバーライト201CT)、および粒径が400~530 μm、イオン交換容量が3.7ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂(ロームアンドハース社製品名:アンバーライトIRA400)を乾燥後、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを50/50(乾燥状態での容量比)の割合で混合し、イオン交換容量比が60/40の混合物とした。

【0037】この混合物に結合剤ポリマーPを3重量%混合し、120~130℃で混練した。得られた混練物を平板プレスで130℃で熱成形し、厚さ8mmの多孔質シート状物を得た。

【0038】この多孔質イオン交換体の引っ張り強度は、0.75 kg・cm⁻²、外部に開放した空隙の空隙率は23容量%であった。また、電導度が10 μS/cmの水中の比抵抗の値を測定したところ、電流密度0.005 A・cm⁻²のとき400 Ω・cmで、上記と同じ混合比の粒状の陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹

脂の混合物を用いて同様に測定した場合の680 Ω・cmより低い値が得られた。

【0039】この多孔質シート状イオン交換体を、電気透析装置の脱塩室に組んで脱イオン水試験を行った。電気透析装置は、陽イオン交換膜(旭硝子社製品名:セレミオンCMT)、陰イオン交換膜(旭硝子社製品名:セレミオンAMP)からなる有効面積500 cm²×5対のものを用いた。原水として電導度5 μS・cm⁻¹の水を用い、ユニットセルあたり4Vの電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度0.07 μS・cm⁻¹の脱イオン水が安定して得られた。

【0040】【比較例】結合剤ポリマーPを低密度ポリエチレンに変更した以外は実施例と同様に、厚さ8mmの多孔質シート状物を得た。この多孔質イオン交換体の引っ張り強度を測定したところ、引っ張り強度は、0.25 kg・cm⁻²であった。

【0041】

【発明の効果】本発明の多孔質イオン交換体は、イオン交換体の機械的強度が高く、イオン交換性能にも優れるため、純度の安定した処理水が得られる。また、該イオン交換体はシート状で得られるため取り扱いやすく、製造に複雑な工程を必要としないため容易に安定した性能のものが得られる。

【0042】本発明の脱イオン水の製造方法は、長期間安定して高純度の脱イオン水を連続的に製造できる。また、多孔質イオン交換体を使用しているため、容易に電気透析装置を組み立てうという特長も有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

//(C 0 8 L 101/12

101:12

23:04

23:16)